

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-170055

(43)Date of publication of application : 30.06.1997

(51)Int.Cl.

C22C 38/00
B22D 11/06
B22F 1/00
C22C 33/02
H01F 1/053
H01F 41/02

(21)Application number : 07-348844

(71)Applicant : SHOWA DENKO KK

(22)Date of filing : 18.12.1995

(72)Inventor : SASAKI SHIRO
HASEGAWA HIROSHI
HIROSE YOICHI

(54) ALLOY FOR RARE EARTH MAGNET, ITS PRODUCTION AND PRODUCTION OF
PERMANENT MAGNET

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a raw material alloy used for a binary alloying method suitable for obtaining a powerful permanent magnet by forming the structure of a rare earth alloy having a specified compsn. into a specified one.

SOLUTION: This alloy has a compsn. contg., by weight, 27 to 30% R (at least one kind among rare earth elements including Y), 1.0 to 1.3% B, and the balance T (transition metals consisting essentially of Fe). The molten metal of the alloy is cast by a strip casting method, and, after that, the cooling rate from the m.p. to 800° C is regulated to $\geq 300^{\circ}$ C/sec, and the cooling rate from 800 to 600° C is regulated to $\leq 10^{\circ}$ C/sec. Thus, the structure in which the volume ratio of R₂T₁₄B phases is regulated to $\geq 93\%$, the average grain size is regulated to 20 to 100 μ m, and R enriched phases are finely dispersed so as to regulate the distance therebetween to $\leq 15\mu$ m can be obtd.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-170055

(43) 公開日 平成9年(1997)6月30日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 2 C 38/00	3 0 3		C 2 2 C 38/00	3 0 3 D
B 2 2 D 11/06	3 6 0		B 2 2 D 11/06	3 6 0 A
B 2 2 F 1/00			B 2 2 F 1/00	Y
C 2 2 C 33/02			C 2 2 C 33/02	
				H
審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全 11 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平7-348844

(22) 出願日 平成7年(1995)12月18日

(71) 出願人 000002004

昭和電工株式会社
東京都港区芝大門1丁目13番9号

(72) 発明者 佐々木 史郎

埼玉県秩父市大字下影森1505番地 昭和電
工株式会社秩父研究所内

(72) 発明者 長谷川 寛

埼玉県秩父市大字下影森1505番地 昭和電
工株式会社秩父研究所内

(72) 発明者 広瀬 洋一

埼玉県秩父市大字下影森1505番地 昭和電
工株式会社秩父研究所内

(74) 代理人 弁理士 矢口 平

(54) 【発明の名称】 希土類磁石用合金及びその製造方法並びに永久磁石の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 最大磁力積・ $(BH)_{MAX}$ が45MGOe級の高性能希土類焼結磁石を得るのに最適な、主相合金用原料合金を得る。

【解決手段】 特定組成の希土類合金をストリップキャスト法で鑄造して、鑄造後800～600℃の冷却速度を10℃/秒以下に制御し、主相の平均粒径が20～100μm、主相の体積率が93%以上、Rリッチ相の間隔が15μm以下に微細分散した組織を有する合金とする。この主相合金と $R_2T_{14}B$ 相の体積率が30%以下である粒界相合金を使用し、2合金法により永久磁石とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 R (Yを含む希土類元素のうち少なくとも1種) を27～30wt%、Bを1.0～1.3wt%含み、残部がT (Feを必須とする遷移金属) からなる組成を有し、 $R_2T_{14}B$ 相の体積率が93%以上で平均結晶粒径が20～100 μm 、Rリッチ相の間隔が15 μm 以下であることを特徴とする2合金法に使用するための希土類磁石用合金。

【請求項2】 R (Yを含む希土類元素のうち少なくとも1種) を27～30wt%、Bを1.0～1.3wt%含み、残部がT (Feを必須とする遷移金属) からなる組成を有する合金溶湯をストリップキャスト法で鋳造し、該合金の融点から800℃迄の平均冷却速度を300℃/秒以上とし、800～600℃間の平均冷却速度を10℃/秒以下とすることを特徴とする2合金法に使用するための希土類磁石用合金の製造方法。

【請求項3】 R (Yを含む希土類元素のうち少なくとも1種) を27～30wt%、Bを1.0～1.3wt%含み、残部がT (Feを必須とする遷移金属) からなる組成を有する合金溶湯をストリップキャスト法で鋳造した後、800～600℃間の温度で熱処理することを特徴とする2合金法に使用するための希土類磁石用合金の製造方法。

【請求項4】 請求項1に記載の希土類磁石用合金70～95重量部と、R (Yを含む希土類元素のうち少なくとも1種)、B及びT (Feを必須成分とする遷移金属) からなる組成を有し、 $R_2T_{14}B$ 相の体積率が30%以下である希土類磁石用合金5～30重量部とを、組成がR:28～32wt%、B:0.9～1wt%、残部がT (Feを必須成分とする遷移金属) となるように混合し、不活性雰囲気中で微粉碎した後、磁場成形することを特徴とする永久磁石の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は希土類元素を含む永久磁石の原料用合金と原料合金の製造方法及びその合金を用いた永久磁石の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 希土類磁石は電子機器の小型高性能化に伴い、生産量は増加の一途をたどっている。特にNdFeB系材料はSmCoを凌ぐ高特性と原料面での優位性から、生産量は増加し続けており、その中でも磁気特性をさらに向上させた磁石へのニーズが高まりつつある。R-T-B系磁石では磁性を担う強磁性相 $R_2T_{14}B$ 相の他に、非磁性でNd等の希土類元素の濃度の高い相 (Rリッチ相と呼ぶ) が存在し、次の様な重要な役割を果たしている。

①融点が低く、磁石化工程の焼結時に液相となり、磁石の高密度化、したがって磁化の向上に寄与する。

②粒界の凹凸をなくし、逆磁区のニュークリエーション

サイトを減少させ保磁力を高める。

③Rリッチ相は非磁性であり主相を磁気的に絶縁することから、保磁力を高める。

したがって、Rリッチ相の分散状態が悪いためにRリッチ相に覆われていない界面が存在すれば、その部分では局所的な保磁力低下によって角型性が悪化するとともに、焼結不良によって磁化も低下するため最大磁気エネルギー積の低下をもたらすことが知られている。

【0003】ところが、高特性磁石になるほど強磁性相である $R_2T_{14}B$ 相の体積率を高める必要があるため、必然的にRリッチ相の体積率が減少し、部分的なRリッチ相不足を生じ、十分な特性が得られない場合が多い。そこで高特性材においてRリッチ相不足による特性低下の防止方法に関する多くの研究が報告されており、それらは大きく2つのグループに分けられる。

【0004】1つは主相 $R_2T_{14}B$ 相とRリッチ相を別々の合金から供給するものであり、一般に2合金法と呼ばれている。2合金法は最終的な磁石組成は似通ったものでも、2つの合金の組成の選択幅が広いこと、Rリッチ相を供給する合金の組成、製法にも自由度が高いことから幾つか興味深い結果が報告されている。

【0005】例えば、粒界相合金として焼結温度において液相となる組成の非晶質合金を使用すれば、不平衡状態がもたれているための通常のRリッチ相組成よりもFeの含有量が多いため、同じ組成の磁石を作製するのに従来のRリッチ相合金を混合するよりも主相を生成する合金との混合比率を高くでき、結果として焼結時に生成するRリッチ相の分散性が良好となり、磁気特性向上に成功している。また、非晶質合金の使用による粉末酸化の抑制も非常に有効に機能している (E.Otsuki, T.Otsuka and T.Imai, 11th International Workshop on Rare Earth magnets and their Applications, vol.1, p328 (1990))。その他、Rリッチ相を供給する合金を高Co組成として粉末酸化の抑制に成功した研究も報告されている (M.Honshima and K.Ohashi, Journal of Materials Engineering and Performance P218-222 vol3(2) April 1994)。

【0006】もう一つはストリップキャスト法により、従来の金型鋳造法よりも早い冷却速度で凝固させることで組織を微細化し、Rリッチ相が微細に分散した組織を有する合金を生成させるものである。合金内のRリッチ相が微細に分散しているため、粉碎、焼結後のRリッチ相の分散性も良好となり、磁気特性向上に成功している (特開平5-222488、特開平5-295490)。また、高特性材の組成は $R_2T_{14}B$ 相の体積率を高めるため、 $R_2T_{14}B$ の化学量論組成に近づく。 $R_2T_{14}B$ 相は初晶 $\alpha\text{-Fe}$ と液相との包晶反応で生成するため、R含有量が低下すると $\alpha\text{-Fe}$ が生成しやすくなる。 $\alpha\text{-Fe}$ は磁石製造時の粉碎効率の悪化を招き、焼結後の磁石に残存すれば特性の低下をもたらす。そこで、通常の金型鋳

造法で溶製したインゴットの場合、高温で長時間にわたる均質化熱処理による α -Feの消去が必要となる。しかし、ストリップキャスティング法により凝固速度を増加させ、包晶反応温度以下に過冷却できれば、 α -Fe析出の抑制が可能となる。

【0007】最近、2合金法に用いる $R_2 T_{14} B$ 化学量論組成に近い合金、すなわち主相系合金をストリップキャスティング法で作製し、磁石製造時の粉碎性向上、磁気特性の向上に成功した研究が報告されている。例えば、ストリップキャスティング法で溶製された主相系合金では α -Fe生成の抑制と共に、平均結晶粒径が3~50 μm と細かく、Rリッチ相の分散が良好となり、焼結後の磁石内での分散も良好となって高保磁力を達成し、磁石作製時の粉碎性、粒度分布も改善されている。粒界相合金に於ても、粉碎性の向上に有効と報告されている(特開平7-176414)。また、粒界相合金のR含有量を比較的少なくして、主に $R_2 T_{17}$ 相からなる組織を生成する場合でも、 α -Fe生成抑制、粉碎性向上が認められている。この際、主相系合金は前例よりもR含有量が増加するため、従来の鑄造法でも α -Feの生成量は少ないものと考えられるが、ストリップキャスティング法によりRリッチ相の分散性が非常に良好な組織を生成し、粉碎性、粒度分布の向上がもたらされている(特開平7-45413)。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】以上のように2合金法とストリップキャスティング法、又はこれらの併用によって焼結後のRリッチ相の良好な分散がもたらされ、磁気特性の向上がなされたが、まだ充分に要求特性が満たされていない。本発明では、それら従来法にさらに改良を加える事で、残留磁化(B_r)が高い高磁気特性を安定して発現することを目的とする。

【0009】本発明者は2合金法での主相系合金の組織と磁気特性の関連について検討した結果、 $R_2 T_{14} B$ 相の体積率と残留磁化の關係に注目した。2合金法の主相系合金は主相である $R_2 T_{14} B$ 相を供給するために、一般的に $R_2 T_{14} B$ 化学量論組成に近く、組成的には $R_2 T_{14} B$ 相の体積比が多くなりうる合金組成となっている。しかし、そのような合金は凝固冷却時に α -Feが生成しやすく、それを避けるためストリップキャスティング法で製造すると、平衡状態図における高温での平衡状態に近い組織が室温まで持ち越されており、Rリッチ相が増え、主相の体積比が減少している。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者は、ストリップキャスティング時の冷却条件を制御することにより、Rリッチ相の体積率を減少させ $R_2 T_{14} B$ 相の体積率が大きくなるようにすることによって、残留磁化が大きくなることを見出した。あるいはまた、同一条件で生成したインゴットを用いる場合には、鑄造後の熱処理に $R_2 T$

$_{14} B$ 相の体積率が大きくなるようにすることによって、磁石化して評価した際に、残留磁化が大きくなる事実を見出した。さらに、希土類磁石用合金としてNd系磁石合金のインゴットの組織を詳細に調べ、組織が磁気特性に及ぼす影響を調べた結果、従来の解析結果と大きく異なる事実を見出した。すなわち、従来ストリップキャスト材も含めて、Nd系磁石合金インゴットの粒界にはNdリッチ相が存在し、Ndリッチ相の均一微細分布のためには結晶粒径を小さく、すなわちNdリッチ相の間隔を小さくすることが重要であるとされてきた。しかし、Ndリッチ相と結晶粒界とは必ずしも対応していないこと。また、良好な磁気特性を得るためには結晶粒径は大きく、かつNdリッチ相の間隔は細かいことが必要であることを見出した。そして、鑄造時のインゴットの冷却条件を制御することによって、Ndリッチ相の間隔を細かくする一方で結晶粒径を大きめにすることが可能であることを見出した。このことはNdに限らず、他の希土類磁石においても同様である。

【0011】すなわち本発明は2合金法による、R(Yを含む希土類元素のうち少なくとも1種)、T(Feを必須とする遷移金属)及びBを基本成分とする永久磁石の原料用合金と原料用合金の製造方法に於て、 $R_2 T_{14} B$ 相を供給する主相系合金中の $R_2 T_{14} B$ 相の体積率を凝固速度の制御により、あるいは凝固後の熱処理によって増加させること、さらに $R_2 T_{14} B$ 相結晶粒径とRリッチ相の間隔を制御することによって、残留磁化の増加をもたらすものである。また、粒界相系合金については合金中の $R_2 T_{14} B$ 相の体積率より減少させることにより、磁石化後の残留磁化の増加をもたらすようにしたものである。

【0012】ここで、本発明の構成を詳細に記す前に $R_2 T_{14} B$ 化学量論組成よりも若干Rリッチである一般的な主相系合金の凝固、熱処理による組織変化に関してNd-Fe-B三元系を例に説明する。通常の鑄型を使用した凝固の場合、特に冷却速度が遅くなるインゴットの厚さ方向の中央部近傍では、まず初晶 α -Feが生成し、液相との2相共存状態となる。次に1155℃の包晶反応によって、 α -Feと液相からNd₂Fe₁₄B相を生成するが、反応速度が冷却速度と比較して遅いため、 α -FeはNd₂Fe₁₄B相内部に残存する。その後、温度低下に従い液相からNd₂Fe₁₄B相が排出され、液相は体積率が減少すると共に、組成もNdリッチ側に変化し、最終的に液相は665℃の3元共晶反応でNd₂Fe₁₄B相、Ndリッチ相、Bリッチ相の3相に凝固する。

【0013】しかし、ストリップキャスティング法等により凝固速度を増加した際には、先に触れたように合金溶湯を包晶反応温度以下まで過冷却可能となるため、 α -Feの生成を抑制し、液相からNd₂Fe₁₄B相を直接生成可能となる。また、その後の冷却も速く、液相が

ら $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相が十分生成される以前に凝固するため、平衡状態図で予想されるよりも $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相の体積率は少なく、高温域での液相に相当するNdリッチ相のNdの濃度は低く、Ndリッチ相の体積率は増加する。以上、Nd-Fe-B三元系を例に説明したが、一般のR-T-B系に拡張しても反応温度等の多少の相違は存在するものの同様に变化することが知られている。

【0014】次に本発明の構成を以下に詳細に記す。なお、特に断らない限り以下の説明は全て主相系合金に関する内容である。

(1) 主相の体積率

主相、 $\text{R}_2\text{T}_{14}\text{B}$ 相の体積率が93%以上であることを特徴とする。2合金法の主相系合金は主相である $\text{R}_2\text{T}_{14}\text{B}$ 相を供給するために、一般的に $\text{R}_2\text{T}_{14}\text{B}$ 化学量論組成に近く、組成的には $\text{R}_2\text{T}_{14}\text{B}$ 相の体積比が多くなりうる合金組成となっている。しかし、そのような合金は凝固冷却時に $\alpha\text{-Fe}$ が生成しやすく、従来急冷法によって製造されているため、非平衡状態の組織となっており、そのためRリッチ相が増え、主相の体積比が減少している。本発明の合金ではストリップキャスト法を採用しさらに鍛造後の冷却条件を最適化することにより、 $\alpha\text{-Fe}$ の生成を防止し、かつRリッチ相等の非磁性相の体積比を減少させ、主相の体積比を増加させると同時に、微細なRリッチ相が分布した組織としていることを特徴とする。

【0015】また、主相系の合金の別の製造法として、通常の鑄造法で製造したインゴットで生成した $\alpha\text{-Fe}$ を消去するため、熱処理を行う方法を挙げることができる。しかし、通常のインゴットの場合、 $\alpha\text{-Fe}$ を消去するためには高温長時間の熱処理が必要となり、主相の体積比は増加するものの、Rリッチ相は粗大化してしまい、焼結性が劣化する欠点がある。また磁石にした後の保磁力も低下してしまう欠点がある。

【0016】本発明は原料合金の $\text{R}_2\text{T}_{14}\text{B}$ 相の体積率が磁石の残留磁化向上に寄与する点に着目した。主相系合金については $\text{R}_2\text{T}_{14}\text{B}$ 相の体積率が大きいほど、磁石の残留磁化は増加する。その長所を活かすためには、 $\text{R}_2\text{T}_{14}\text{B}$ 相の体積率は93%以上であることが好ましい。より好ましくは95%以上である。先に従来の技術で取り上げた特開平7-176414では主相系合金のRリッチ相の減少は、焼結性の低下や残留磁化の低下をもたらすとしているため、 $\text{R}_2\text{T}_{14}\text{B}$ 相の体積率増加には限界があるとしているが、本発明者らによる実験結果では次項に記すように、Rリッチ相の分散状態が異なるためかそのような現象は認められていない。

【0017】(2) $\text{R}_2\text{T}_{14}\text{B}$ 相の平均結晶粒径

$\text{R}_2\text{T}_{14}\text{B}$ 相の短軸方向の平均結晶粒径が20~100 μm であり、Rリッチ相の間隔が15 μm 以下であることを特徴とする。主相の結晶粒径が20 μm 以下であると、磁場成形用の粉末粒径3~5 μm に微粉碎したとき

粉碎粒径の中に結晶粒界が存在する粉末粒子の割合が多くなる。したがって、そのような粉末粒子には方位の異なる2つ以上の主相が存在することになり、配向性を低下させ残留磁化の低下を招く。そのため、平均結晶粒径は大きい方が都合が良い。一方、100 μm 以上ではストリップキャスト法の高冷却速度の効果が薄れ、 $\alpha\text{-Fe}$ 析出等の弊害を招く。

【0018】主相の各結晶粒は合金をエメリー紙で研磨した後、アルミナ、ダイヤモンド等を使用してバフ研磨した面を偏光顕微鏡で観察することにより容易に識別可能である。偏光顕微鏡では磁気Kerr効果により、入射した偏光が強磁性体表面の磁化方向に応じた偏光面の回転を生じて反射するため、各結晶粒から反射する偏光面の相違が明暗として観察される。

【0019】(3) 主相系合金の製造方法

第1は、ストリップキャスト法で作製したことを特徴とする。特に、ストリップキャスト後、800~600℃での冷却速度を10℃/秒以下、好ましくは5℃/秒以下とすることを特徴とする。ストリップキャスト法によれば、 $\alpha\text{-Fe}$ の存在しない薄片状合金の作製が可能であり、最近、装置の改良も進み生産性も向上してきた。ストリップキャスト法では冷却速度が数百~数千℃/秒と速いため、先に説明したように結晶粒径が細かく、Rリッチ相の体積率が平衡状態図で予想されるよりも高い組織が得られ、従来はそのような組織は好ましいものとして受入れられてきた。しかし、本発明では主相の体積率を高めるため、800~600℃の冷却速度を10℃/秒以下、好ましくは5℃/秒以下として液相からの $\text{R}_2\text{T}_{14}\text{B}$ 相の生成を促進することとした。

【0020】結晶粒径と $\alpha\text{-Fe}$ の生成有無に影響するのは、凝固速度や包晶温度近傍までの高温域での冷却速度と考えられる。結晶粒径を大きくするためにはこれらの冷却速度が遅い方が望ましく、一方 $\alpha\text{-Fe}$ の生成を防止するためには速い方が望ましい。また、Rリッチ相の間隔はこれら高温域での冷却速度とさらに共晶温度域に近いより低温域までの冷却速度に依存し、これらの冷却速度が速いほどより小さく、微細に分布することになる。以上から最適な組織を得るためには、最適な冷却条件が存在することになる。広範囲の実験を行った結果、融点から1000℃までの平均冷却速度は300~1000℃/秒すれば良いことが知られた。300℃/秒以下では $\alpha\text{-Fe}$ が生成し、またRリッチ相の間隔も広く、微細な組織とならない。一方、1000℃/秒以上では結晶粒径が20 μm 以下となり、またロール上での冷却が強まり、落下時に600℃以下となってしまう、その後の冷却の制御が不可能となる。ロールから離脱する前のストリップの冷却速度に最も大きく影響する要因としてストリップ厚さが挙げられる。融点から1000℃までの平均冷却速度を300℃/秒~1000℃/秒とし、かつ最適な結晶粒径とRリッチ相の間隔を有した

組織とするためには、ストリップ厚さは0.2~0.6 mmとするのが良い。より好ましくは0.25~0.4 mmである。

【0021】本発明ではロールから落下する際の温度を700℃以上として、その後に適度に保温可能な工程を有することで800~600℃での冷却速度の制御が可能となる。1000~800℃の冷却速度はこの間での液相の体積率が大きいいため遅くする効果は少なく特に限定する必要性はない。しかし、この温度領域での冷却速度を遅くし過ぎるとRリッチ相が粗大化したり、ストリップ同士の融着、生産性低下等の弊害を招く可能性があるため、10℃/秒以上とすることが好ましい。

【0022】本発明では主相の体積率を高めるため、800~600℃の冷却速度を10℃/秒以下、好ましくは5℃/秒以下として液相からの $R_2 T_{14} B$ 相の生成を促進する工程、又は鋳造冷却後に800~600℃で熱処理する工程を有する。800~600℃の冷却速度が10℃/秒を越えると、液相のRリッチ相から $R_2 T_{14} B$ 相が十分に生成しきれない内に凝固してしまい、結果としてRリッチ相等の非磁性相の体積比が多く、 $R_2 T_{14} B$ 相の体積比が小さくなるため、本発明の主旨から外れる。

【0023】また、本発明の主相用合金を得る第2の方法として、ストリップキャスティング法により鋳造冷却した後に、800~600℃で熱処理することによっても同様の効果が得られる。この熱処理は $\alpha-Fe$ 除去を目的とした均質化熱処理よりも低温短時間であるため、装置的、生産効率面での弊害は少ない。鋳造片が薄いいため熱処理時間は通常1時間以上あれば良く、3時間を越える必要はない。熱処理雰囲気は酸化を防止するため、真空又は不活性雰囲気とする必要がある。熱処理後の冷却は600℃程度までを徐冷とするのが好ましい。

【0024】(4)粒界相系合金の組織

$R_2 T_{14} B$ 相の体積率が30%以下であることを特徴とする。本発明が採用される2合金法では、主相系合金はその体積率の93%以上が $R_2 T_{14} B$ 相であるため、磁石のRリッチ相のほとんどは粒界相系合金から供給することとなる。この際、磁石の組成を固定すれば、粒界相系合金の組成、若しくは組織中に含まれる $R_2 T_{14} B$ 相の量によって、主相系合金との混合比率の調整が可能となる。本発明者によれば、ここで粒界相系合金中の $R_2 T_{14} B$ 相体積率が少ない程、磁石の残留磁化が高くなる傾向が得られた。したがって、 $R_2 T_{14} B$ 相体積率は少ない程好ましく、30%以下であることが好ましい。より好ましくは20%以下、さらに好ましくは10%以下である。このような組織を得るための好ましい合金組成の一例を挙げればR:46%、B:0.5%、Co:20%、Cu:0.7%、Al:0.3%、Fe:残部の近傍である。

【0025】

【作用】本発明は2合金法による、R(Yを含む希土類元素のうち少なくとも1種)、T(Feを必須とする遷移金属)及びBを基本成分とする永久磁石用の原料用合金と原料用合金の製造方法に於て、 $R_2 T_{14} B$ 相を供給する主相系合金中の $R_2 T_{14} B$ 相の体積率を凝固速度、または凝固後の熱処理によって増加すること、また $R_2 T_{14} B$ 相結晶粒径の制御によって、さらに粒界相系合金中の $R_2 T_{14} B$ 相の体積率を減少することにより、焼結磁石化後の残留磁化の増加をもたらしたものである。ここで各合金中の $R_2 T_{14} B$ 相の体積率が、磁石の残留磁化に影響を及ぼす原因について考察する。上記した本発明者による実験結果より、主相合金については微粉砕後に $R_2 T_{14} B$ 相からなる微粉中に他の相が共存する割合が、磁石の配向度に影響するものと推定した。つまり、 $R_2 T_{14} B$ 相を含む微粉への非磁性相の量が増加すると、微粉全体としての磁化が低下するため、磁場配向のトルクが減少する。しかし、粒径自体に変化はなく、プレスによって受ける配向方向からずらそうとするトルクに変化がないため、結果として配向方向からずれた粉の割合が増加して、磁石化後の配向率が低下したものと推定できる。一方粒界相合金については $R_2 T_{14} B$ 相の体積比が大きくなると、個々の微粉中に $R_2 T_{14} B$ 相が含まれる確率が増え、また微粉中に含まれる $R_2 T_{14} B$ 相の体積比も増加する。そのような粉末は配向度が悪い上に、中途半端に $R_2 T_{14} B$ 相が大きいため、それが焼結時に消失せず、かえって成長核となり粗大化する可能性が高まり、磁石全体の配向度を乱す原因となる。

【0026】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に詳細に説明する。

(実施例1)主相系合金は組成が、Nd:28.0重量%、B:1.09重量%、Al:0.3重量%、残部鉄になるように、鉄ネオジム合金、フェロボロン、アルミニウム、鉄を配合し、アルゴンガス雰囲気中で、アルミナるつばを使用して高周波溶解炉で溶解し、ストリップキャスティング法により、厚さ約0.35mmのストリップを生成した。この際、キャスティングロールから離脱した高温のストリップを保温効果の大きい、断熱材で作製した箱の中に1時間保持した後、水冷構造を有する箱の中に入れて常温まで急冷した。断熱箱中でのストリップの温度変化を箱に設置した熱電対で測定した結果、断熱箱に落下した時の温度は750℃であった。その後、600℃に到達するまでに10分が経過した。したがって、800℃から750℃までの冷却に要する時間を無視しても、800~600℃の平均冷却速度は毎秒0.33℃であり、実際にはこれより低くなる。一方、融点から800℃までの冷却速度は、断熱箱に落下するまでに要する時間より、毎秒400℃以上であった。得られたストリップの断面組織を偏光顕微鏡で観察した結果を図1に示す。図中多角形に析出しているのが一つの

主相結晶粒である。主相 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相の平均結晶粒径は約 $35\mu\text{m}$ であった。また、反射電子顕微鏡で観察した結果を図2に示す。Rリッチ相は結晶粒界と主相粒内に粒状となって線状に点在し、その間隔は約 $8\mu\text{m}$ と微細に分散していた。その他、結晶粒界にBリッチ相が若干量確認できた。主相 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相の体積率を画像処理装置を用いて測定した結果、94%であった。

【0027】一方、粒界相系合金は組成が、Nd:38.0重量%、Dy:8.0重量%、B:0.5重量%、Co:20重量%、Cu:0.67重量%、Al:0.3重量%、残部鉄になるように、鉄ネオジム合金、金属ディスプレイウム、フェロボロン、コバルト、銅、アルミニウム、鉄を配合し、アルゴンガス雰囲気中で、アルミナるつぼを使用して高周波溶解炉で溶解し、遠心鋳造法により、厚さ約10mmのインゴットを生成した。なお、その断面の組織の反射電子顕微鏡の観察とX

RD測定より、 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相が若干量確認されたが、その体積率は10%以下であった。次に主相系合金85重量%と粒界相系合金15重量%を混合し、室温にて水素を吸蔵させ、600℃にて水素を放出させた。この混合粉をブラウンミルで粗粉碎し、粒径0.5mm以下の合金粉末を得、次にジェットミルで微粉碎し、 $3.5\mu\text{m}$ の平均粒径からなる磁石粉を得た。得られた微粉末を15kOeの磁場中にて $1.5\text{ton}/\text{cm}^2$ の圧力で成形した。得られた成形体を真空中1060℃で4時間焼結した後、1段目の熱処理を850℃で1時間、2段目の熱処理を520℃で1時間行なった。得られた磁石の磁気特性を表1に示す。表1より残留磁気(B_r)は5%程度向上し、これに伴い45MGoe級の最大磁力積・ $(BH)_{\text{MAX}}$ が達成される。

【0028】

【表1】

	主 相 系 合 金				粒 界 相 系 合 金		永 久 磁 石		
	R 含 有 量 (wt %)	平均冷却速度		組 織	組織	組織 主相体積率 (%)	磁 気 特 性		
		融点~800℃ (℃/秒)	800~600℃ (℃/秒)				Br (kG)	HC (kOe)	(BH) _{max} (MGOe)
実施例 1	28.0	>400	<0.33	主相平均粒径Rリッチ相 (μm) 間隔 (μm)	<10	<10	13.7	15.5	44.9
" 2	28.0	比較例 1 を 700℃ * 2 h 熱処理		35 8	<10	<10	13.8	15.3	45.4
比較例 1	28.0	>400	12	35 3	<10	<10	13.3	15.6	42.3
" 2	28.0	>500	<0.48	18 6	<10	<10	13.2	15.8	41.3
" 3	28.0	金型鋳造法		150 30	-	-	-	-	-
" 4	28.0	比較例 1 を 900℃ * 2 h 熱処理		35 16	<10	<10	13.4	13.9	42.8
" 5	28.0	>400	<0.33	37 8	35	35	13.3	15.1	42.5
" 6	26.0	>400	<0.30	23 5	-	-	-	-	-
" 7	31.0	>400	<0.33	35 9	45	45	13.2	15.0	41.1

* : 比較例 3, 6 では α-Fe が存在。

【0029】(比較例1)実施例1と同じ組成となるように、実施例1と同様にストリップキャスティング法により、厚さ約0.35mmの主相系合金のストリップを生成した。この際、キャスティングロールから離脱した高温のストリップを直接、水冷構造を有する箱の中に入れて常温まで急冷した。箱中でのストリップの温度変化を箱に設置した熱電対で測定した結果、箱に落下した時の温度は750℃であった。その後、600℃に到達するまでに要した時間は15秒であった。一方、800℃から750℃の冷却に要した時間は、ストリップが箱に落下するまでに要した時間よりも短くなるため、最大でも2秒程度である。したがって、それを加えても800

～600℃の平均冷却速度は毎秒12℃であり、実際にはこれよりも大きくなる。一方、融点から800℃までの冷却速度は、実施例1と相違ない。その断面の組織を偏光顕微鏡で観察した結果、主相Nd₂Fe₁₄B相の平均結晶粒径は約35μmであった。また、反射電子顕微鏡で観察した結果を図3に示す。図3のとおりリッチ相は結晶粒界と主相粒内に筋状となって存在し、その間隔は約3μmであり、分散が不充分であった。その他、結晶粒界にBリッチ相が黒点となって若干量確認できた。主相Nd₂Fe₁₄B相の体積率を画像処理装置を用いて測定した結果、82%であった。次にこの主相系合金と実施例1で作製した粒界相系合金を用いて、実施例

1と同様の方法で焼結磁石を作製し、その磁気特性を表1に示す。

【0030】(比較例2)実施例1と同じ組成となるように、実施例1と同様にストリップキャスティング法により、主相系合金のストリップを生成した。この際、注湯速度を減少させたため、ストリップの厚さは約0.22mmであった。ロールから離脱したストリップは実施例1と同様に断熱材で作製した箱の中に1時間保持した後、水冷構造を有する箱の中に入れて常温まで急冷した。断熱箱中でのストリップの温度変化を箱に設置した熱電対で測定した結果、断熱箱に落下した時の温度は680℃であった。その後、600℃に到達するまでに要した時間は7分であった。したがって、800~600℃の平均冷却速度は毎秒0.48℃以下である。一方、融点から800℃までの冷却速度は、毎秒500℃以上であった。その断面の組織を偏光顕微鏡で観察した結果を図4に示す。主相Nd₂Fe₁₄B相の平均結晶粒径は約18μmと実施例1に比較して小さかった。また、反射電子顕微鏡で観察した結果、Rリッチ相は結晶粒界と主相粒内に数μm程度の粒状となって点在し、その間隔は約6μmであった。その他、結晶粒界にBリッチ相が若干量確認できた。主相Nd₂Fe₁₄B相の体積率を画像処理装置を用いて測定した結果90%であった。次にこの主相系合金と実施例1で作製した粒界相系合金を用いて、実施例1と同様の方法で焼結磁石を作製し、その磁気特性を表1に示す。

【0031】(比較例3)実施例1と同じ組成となるように、水冷機構を有する鉄製鑄型を用いて、厚さ25mmの主相系のインゴットを作製した。その断面の組織を偏光顕微鏡で観察した結果、主相Nd₂Fe₁₄B相の平均結晶粒径は約150μmであった。しかし、反射電子顕微鏡で観察した結果、インゴット全体に多量のα-Feが存在していたため、磁石は作製しなかった。

【0032】(実施例2)比較例1で作製した主相系合金のストリップをアルゴン雰囲気中、700℃で2時間熱処理し、常温までガス急冷した。その断面の組織を偏光顕微鏡で観察した結果、主相Nd₂Fe₁₄B相の平均結晶粒径は約35μmであった。また、反射電子顕微鏡で観察した結果、Rリッチ相は結晶粒界と主相粒内に粒状となって点在し、その間隔は約10μmであった。その他、結晶粒界にBリッチ相が若干量確認できた。主相Nd₂Fe₁₄B相の体積率を画像処理装置を用いて測定した結果、95%であった。次にこの主相系合金と実施例1で作製した粒界相系合金を用いて、実施例1と同様の方法で焼結磁石を作製し、その磁気特性を表1に示す。

【0033】(比較例4)比較例1で作製した主相系合金のストリップをアルゴン雰囲気中、900℃で2時間熱処理し、常温までガス急冷した。その断面の組織を偏光顕微鏡で観察した結果、主相Nd₂Fe₁₄B相の平均

結晶粒径は約35μmであった。また、反射電子顕微鏡で観察した結果、Rリッチ相は結晶粒界と主相粒内に粒状となって点在し、その間隔は約16μmであった。その他、結晶粒界にBリッチ相が若干量確認できた。主相Nd₂Fe₁₄B相の体積率を画像処理装置を用いて測定した結果、89%であった。次にこの主相系合金と実施例1で作製した粒界相系合金を用いて、実施例1と同様の方法で焼結磁石を作製し、その磁気特性を表1に示す。

【0034】(比較例5)主相系合金は組成が、Nd:28.0重量%、B:1.0重量%、Al:0.3重量%、残部鉄になるように、鉄ネオジム合金、フェロボロン、アルミニウム、鉄を配合し、実施例1と同様にストリップキャスティング法により、厚さ約0.35mmのストリップを生成した。ロールから離脱したストリップは実施例1と同様に断熱材で作製した箱の中に1時間保持した後、水冷構造を有する箱の中に入れて常温まで急冷した。断熱箱中でのストリップの温度変化を箱に設置した熱電対で測定した結果、断熱箱に落下した時の温度は740℃であった。その後、600℃に到達するまでに要した時間は10分であった。したがって、800~600℃の平均冷却速度は毎秒0.33℃以下である。一方、融点から800℃までの冷却速度は、断熱箱に落下するまでに要する時間より、毎秒400℃以上であった。得られたストリップの断面組織を偏光顕微鏡で観察した結果、主相Nd₂Fe₁₄B相の平均結晶粒径は約37μmであった。また、反射電子顕微鏡で観察した結果、Rリッチ相は結晶粒界と主相粒内に粒状となって点在し、その間隔は約8μmであった。その他、Bリッチ相が結晶粒界に若干量確認できた。主相Nd₂Fe₁₄B相の体積率を画像処理装置を用いて測定した結果、93%であった。

【0035】一方、粒界相系合金は組成が、Nd:38.0重量%、Dy:8.0重量%、B:1.0重量%、Co:2.0重量%、Cu:0.67重量%、Al:0.3重量%、残部鉄になるように、実施例1と同様に遠心鑄造法により、厚さ約10mmのインゴットを生成した。その断面を反射電子顕微鏡観察とXRD測定よりR₂T₁₄B相が確認され、その体積率を画像処理装置を用いて測定した結果、35%であった。次にここで作製した主相系合金85重量%と粒界相系合金15重量%を用いて、実施例1と同様の方法で焼結磁石を作製し、その磁気特性を表1に示す。なお、本比較例での磁石化後の組成は、他の実施例及び比較例と同一である。本比較例では主相系合金は本発明に合致しているものの、粒界相系合金が不適当であったため、所望の磁石特性を得ることができなかった。

【0036】(比較例6)主相系合金は組成が、Nd:26.0重量%、B:1.09重量%、Al:0.3重量%、残部鉄になるように、鉄ネオジム合金、フェロボ

ロン、アルミニウム、鉄を配合し、実施例1と同様にストリップキャスト法により、厚さ約0.35mmのストリップを生成した。ロールから離脱したストリップは実施例1と同様に断熱材で作製した箱の中に1時間保持した後、水冷構造を有する箱の中に入れて常温まで急冷した。断熱箱中でのストリップの温度変化を箱に設置した熱電対で測定した結果、断熱箱に落下した時の温度は780℃であった。その後、600℃に到達するまでに要した時間は11分であった。したがって、800～600℃の平均冷却速度は毎秒0.3℃以下である。一方、融点から800℃までの冷却速度は、断熱箱に落下するまでに要する時間より、毎秒400℃以上であった。得られたストリップの断面組織を偏光顕微鏡で観察した結果、主相Nd₂Fe₁₄B相の平均結晶粒径は約23μmであった。また、反射電子顕微鏡で観察した結果、主相粒内にα-Feが存在しており、Rリッチ相は結晶粒界と主相粒内に粒状となって点在し、その間隔は約5μmであった。その他、Bリッチ相が結晶粒界に若干量確認できた。なお、この合金は他の実施例、及び比較例で磁石を作製した主相系合金と比較して、粉碎性が明らかに劣っていたため、磁石は作製していない。

【0037】(比較例7)主相系合金は組成が、Nd:31.0重量%、B:1.09重量%、Al:0.3重量%、残部鉄になるように、鉄ネオジム合金、フェロボロン、アルミニウム、鉄を配合し、実施例1と同様にストリップキャスト法により、厚さ約0.37mmのストリップを生成した。ロールから離脱したストリップは実施例1と同様に断熱材で作製した箱の中に1時間保持した後、水冷構造を有する箱の中に入れて常温まで急冷した。断熱箱中でのストリップの温度変化を箱に設置した熱電対で測定した結果、断熱箱に落下した時の温度は750℃であった。その後、600℃に到達するまでに要した時間は10分であった。したがって、800～600℃の平均冷却速度は毎秒0.33℃以下である。一方、融点から800℃までの冷却速度は、断熱箱に落下するまでに要する時間より、毎秒400℃以上で

あった。得られたストリップの断面組織を偏光顕微鏡で観察した結果、主相Nd₂Fe₁₄B相の平均結晶粒径は約35μmであった。また、反射電子顕微鏡で観察した結果、Rリッチ相は結晶粒界と主相粒内に粒状となって点在し、その間隔は約9μmであった。その他、Bリッチ相が結晶粒界に若干量確認できた。主相Nd₂Fe₁₄B相の体積率を画像処理装置を用いて測定した結果、90%であった。

【0038】一方、粒界相系合金は組成が、Nd:21.0重量%、Dy:8.0重量%、B:0.5重量%、Co:2.0重量%、Cu:0.67重量%、Al:0.3重量%、残部鉄になるように、実施例1と同様に遠心鑄造法により、厚さ約10mmのインゴットを生成した。その断面を反射電子顕微鏡観察とXRD測定よりR₂T₁₄B相が確認され、その体積率を画像処理装置を用いて測定した結果、45%であった。次にここで作製した主相系合金85重量%と粒界相系合金15重量%を用いて、実施例1と同様の方法で焼結磁石を作製し、その磁気特性を表1に示す。なお、本比較例での磁石化後の組成は、他の実施例及び比較例と同一である。

【0039】

【発明の効果】本発明によれば、最大磁力積・(BH)_{MAX}が45MGoe級の強力な永久磁石を容易に得ることが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1の主相用合金の結晶粒径を示す偏光顕微鏡組織写真である(倍率200倍)。

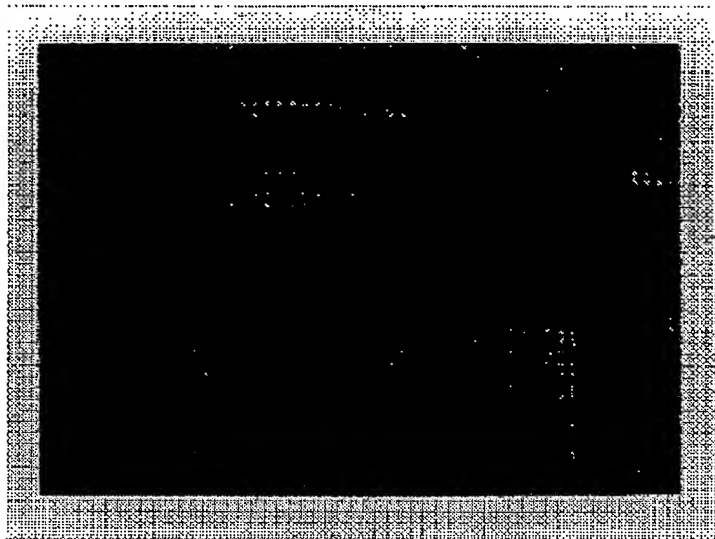
【図2】実施例1の主相用合金のRリッチ相の分散状態を示す反射電子顕微鏡組織写真である(倍率250倍)。

【図3】比較例1の主相用合金のRリッチ相の分散状態を示す反射電子顕微鏡組織写真である(倍率250倍)。

【図4】比較例2の主相用合金の結晶粒径を示す偏光顕微鏡組織写真である(倍率200倍)。

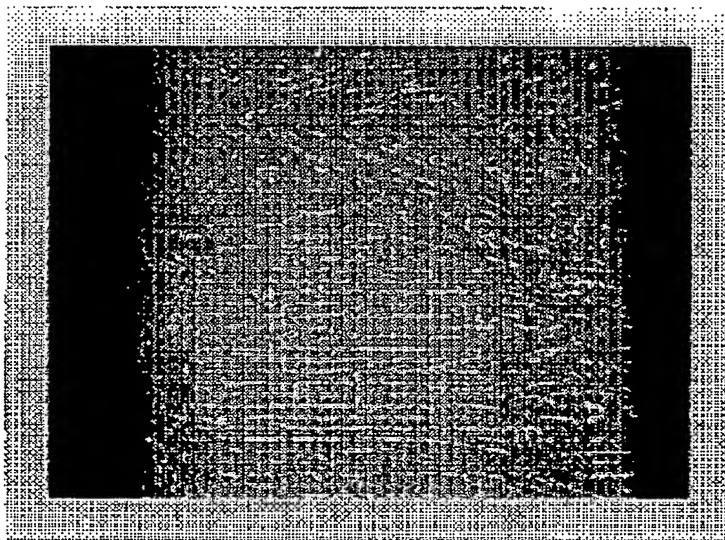
【図1】

図面代用写真



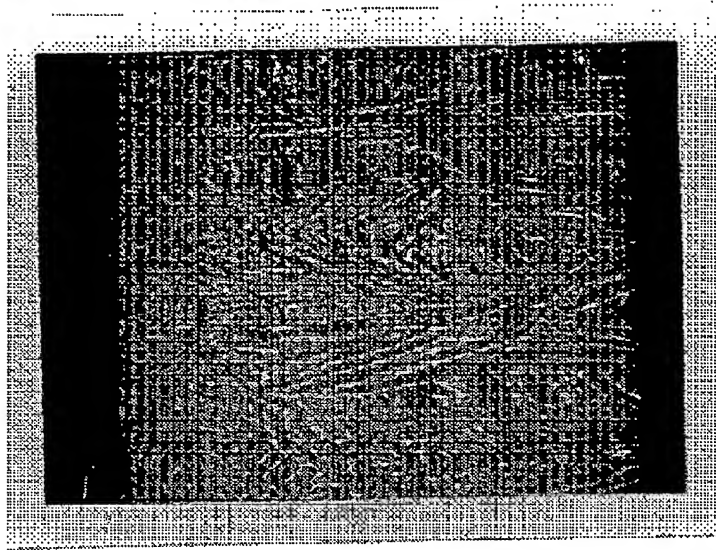
【図2】

図面代用写真



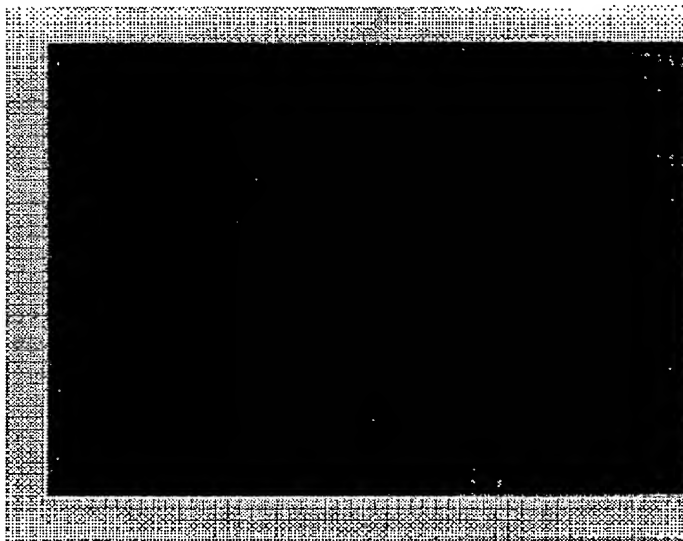
【図3】

図面代用写真



【図4】

図面代用写真



 フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶
H01F 1/053
41/02

識別記号 庁内整理番号

FI
H01F 41/02
1/04

技術表示箇所

G
H

BEST AVAILABLE COPY